DIAMOND-CARBON SUBSTANCE AND METHOD OF ITS PRODUCTION

Publication number: RU2041165 Publication date: 1995-08-09

Inventor: VERESHCHAGIN ALEKSANDR L (SU); PETROV

EVGENIJ A (SU); SAKOVICH GENNADIJ V (SU); KOMAROV VITALIJ F (SU); KLIMOV ANATOLIJ V (SU);

KOZYREV NIKOLAJ V (SU)

Applicant: N PROIZV OB EDINENIE ALTAJ (SU)

Classification:

- international: B01J3/08; C01B31/00; C01B31/06; B01J3/06;

C01B31/00; (IPC1-7): C01B31/06

- european: B01J3/08; C01B31/00

Application number: RU19930003669 19930212 Priority number(s): RU19930003669 19930212

Also published as:

EP0640563 (A1) WO9418123 (A1) 以S5916955 (A1) EP0640563 (A4) EP0640563 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for RU2041165

Abstract of corresponding document: US5916955

The present invention relates to a diamond-carbon material, containing carbon, hydrogen, nitrogen, oxygen and incombustible impurities of a composition specified in the disclosure, and the surface contains methyl, carboxyl, lactone, aldehyde, ether and quinone groups. The material of the present invention is produced by detonating an oxygen-deficient explosive in a closed volume in a medium inert towards carbon, at a cooling rate of the detonation products of 200 to 6000 degree/min.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide





(19) RU (11) 2 041 165 (13) C1

(51) MNK⁶ C 01 B 31/06

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

- (21), (22) Заявка: 93003669/26, 12.02.1993
- (46) Дата публикации: 09.08.1995
- (56) Ссылки: Jokan Nomura and Kazuro Kawamura. Carbon, 1984, Vol. 22, N 2, p.p.189-191.Van Thiel., Mand Ree, F.H., J. Appl. Phys., 1987, Vol.62, pp.1761-1767.Roy Greiner and all. Nature, 1988, Vol.333, 2 nd June, pp.440-442.
- (71) Заявитель: Научно-производственное объединение "Алтай"
- (72) Изобретатель: Верещагин А.Л., Петров Е.А., Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Климов А.В., Козырев Н.В.
- (73) Патентообладатель: Научно-производственное объединение "Алтай"

S

2

(54) АЛМАЗОУГЛЕРОДНОЕ ВЕЩЕСТВО И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Использование: В композиционных углеродных материалах, в смазочных маслах. Сущность изобретения: алмазоуглеродное вещество содержит, мас. углерод кубической модификации 30 75; рентгеноаморфную углеродную фазу 10 15; углерод кристаллической модификации остальное, при количесвенном соотношении элементов, мас. углерод 84 89; водород 0,3 1,1; азот 3,1 4,3; кислород 2,7 7,1; несгораемые примеси до 5,0% а его поверхность содержит карбоксильные, метильные, хинонные, эфирные лактонные, И альдегидные

функциональные группы. Данное вещество получают детонацией взрывчатого вещества с отрицательным кислородным балансом в замкнутом объеме в среде, инертной по отношению к углероду при скорости охлаждения продуктов детонации 200 6000 град/мин. Данное вещество уменьшает коэффициент трения при использовании в смазочных маслах, повышает эксплуатационные характеристики резин при использовании его в качестве компонента композиционных материалов. 2 с.п. ф-лы, 2 ил. 2 табл.

2047

5 C







(19) **RU** (11) **2 041 165** (13) **C1** (51) Int. Cl.⁶ **C 01 B 31/06**

RUSSIAN AGENCY FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 93003669/26, 12.02.1993

(46) Date of publication: 09.08.1995

- (71) Applicant: Nauchno-proizvodstvennoe ob"edinenie "Altaj"
- (72) Inventor: Vereshchagin A.L., Petrov E.A., Sakovich G.V., Komarov V.F., Klimov A.V., Kozyrev N.V.
- (73) Proprietor:
 Nauchno-proizvodstvennoe ob"edinenie "Altaj"

(54) DIAMOND-CARBON SUBSTANCE AND METHOD OF ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

FIELD: composite carbon materials. SUBSTANCE: diamond-carbon substance contains, wt.-% cube carbon, 30-75; roentgen-amorphous carbon phase, 10-15; crystalline carbon, the balance in the following quantitative proportions, wt. -% carbon, 84-89; hydrogen, 0.3-1.1; nitrogen, 3.1-4.3; oxygen, 2.0-7.1; noncombustible impurities, up to 5.0; and its surface contains methyl, carboxyl, quinone, lacton,

ether and aldehyde functional groups. The substance is produced by detonating an explosive with a negative oxygen balance in a confined volume in a medium inert to carbon at a cooling rate of detonation products varying from 200 to 6000 deg/min. EFFECT: the substance reduces the coefficient of friction in lubricating oils, enhances the operating characteristics of rubber if used as a component of composite materials. 2 cl, 2 dwg, 2 tbl

2

S

9



Z

(C)

Ch

Изобретение относится к химии углерода, а именно к композиционному углеродному материалу, содержащему углерод кубической модификации, рентгеноаморфную фазу углерода и к технологии его получения.

углеродсодержащих детонации При взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом в условиях, позволяющих сохранить конденсированные углеродные продукты взрыва, образуются ультрадисперсные углеродсодержащие порошки со специфическими свойствами, такими как высокая реакционная способность, и со сверхмалым размером частиц при высокой дефектности образовавшихся углеродных структур. Набор этих свойств и определяет их практическое применение в композиционных материалах в качестве модифицирующей добавки. Свойства углеродсодержащих материалов, полученных с помощью энергии взрыва, известны из ряда публикаций.

Известны некоторые свойства сажи, полученной при детонации тринитротолуола в аппарате из углеродистой стали (состав атмосферы не сообщается). По данным электронной микроскопии этот образец состоит, в основном, из рентгеноаморфной неалмазного углерода, представляющей собой частицы из 5-10 неплоских слоев углерода, распределенных хаотично, так что образование фазы графита происходит. Рентгенографическое исследование показало наличие только сильно уширенного отражения (002) углерода. Причем частицы углерода имеют несферическую форму в отличие от частиц сажи, образующейся в процессе горения.

Известны некоторые свойства углерода, образовавшегося при детонации тринитротолуола. На основании расчетов сделано предположение, что образовавшийся в этих условиях углерод обладает избыточной энергией по сравнению с графитом на 1-2 ккал/моль. На основании этих данных сделано предположение, что образующиеся при взрыве частицы углерода должны иметь размер порядка 10 нм.

За прототип принят способ получения углерода из продуктов детонации взрывчатого вещества, состоящего из тротила и гексогена состава 60/40 мас. в атмосфере аргона при атмосферном давлении. Конденсированные продукты взрыва состоят из углерода алмазной и неалмазной модификаций. Кристаллическая и рентгеноаморфная фазы углерода состоят из компактных сфероидов диаметром около 7 нм и изогнутых лент толщиной около 4 нм. На рентгенограмме неалмазная форма углерода характеризуется межплоскостным расстоянием 0,35 нм, характерным для отражения (002) для полностью аморфного и случайным образом разориентированного графита.

Алмазная фаза углерода представляет собой компактные сфероиды диаметром около 7 нм. При исследовании методом дифракции электронов был зарегистрирован следующий набор межплоскостных отражений: d 0,2058; 0,1266; 0,1075; 0,884; 0 и 0,636 нм, которые соответствуют плоскостям отражения (111), (220), (311), (400) и (440) алмаза.

Промышленного применения ни один из

описанных аналогов не нашел.

В основу изобретения положена техническая задача создания вещества с комплексом свойств, делающим данное вещество пригодным для использования в качестве компонента композиционных материалов с улучшенными характеристиками и способа его получения.

Поставленная задача решается тем, что алмазоуглеродное вещество, содержащее углерод, водород, азот и кислород, содержит углерод кубической модификации, рентгеноаморфную углеродную фазу и углерод кристаллической модификации при их следующем соотношении, мас.

Углерод кубической модификации 30-75 Рентгеноаморфную углеродную фазу 10-15

Углерод кристаллической модификации Остальное, при количественном соотношении элементов, мас. Углерод 84,0-89,0 Водород 0,3-1,1 Азот 3,1-4,3 Кислород 2,0-7,1 Несгораемые примеси До 5,0, а поверхность содержит метильные, карбоксильные, лактонные, альдегидные, эфирные и хинонные группы.

Поставленная задача решается также тем, что в способе получения алмазоуглеродного вещества, включающем детонацию взрывчатого вещества с отрицательным кислородным балансом в замкнутом объеме в среде, инертной по отношению к углероду, с последующим охлаждением продуктов детонации, процесс проводят при скорости охлаждения продуктов детонации 200-6000 град/мин.

Обычно для этих целей использовали взрывчатое вещество тротил/гексоген(октоген) от 50/50 до 70/30. Заявляемый материал представляет собой порошок черного цвета с удельной поверхностью 218-600 м²/г, удельным весом в пределах 2,2-2,8 г/см³ и влажностью до 4.0% Удельный вес образцов определяется содержанием несгораемых примесей, в основном железа. Содержание несгораемых примесей в заявляемом продукте изменяется в пределах 2,0-5,0% Несгораемые примеси состоят из магнетика, альфа-модификации железа и карбида железа. По данным гамма-резонансной спектроскопии имеет распределение следующее место интенсивностей в спектре: вклад линии альфа-железа 29-43% магнетита 36-48% и трехвалентного (представленных карбидом железа) 16-27% По элементному составу продукт содержит, мас. углерод 84,0-89,0; водород 0,3-1,1; азот 3,1-4,3; кислород (по разнице) 2,0-7,1% Элементный состав определялся по стандартной методике сжигания органической химии.

Данные о распределении азота и углерода были получены с помощью метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Было установлено, что в исходном образце имеет место следующее отношение атомов кислорода к атомам углерода, атомов азота к атомам углерода О/С 0,030-0,040; N/С 0,01-0,03. После травления поверхности ионами аргона эти отношения изменились: О/С 0,017-0,020, N/С 0,001-0,0005. Это указывает на наличие кислород- и азотсодержащих групп преимущественно на поверхности частиц.



刀

മ

C

Экстракцией неполярными растворителями (четыреххлористым углеродом, эфиром, н-гексаном и бензолом) была выделена низкомолекулярная составляющая заявляемого вещества. Массовая доля ее изменяется в пределах 0,36-1,13% и представляет собой смесь соединений. органических По ИК-спектроскопии там обнаружено наличие таких функциональных групп как OH, NH, CH 2-, CH3-, CH- и -C-O-С-групп. Эти соединения являются продуктами конденсации устойчивых фрагментов молекул в детонационной волне.

Информация о состоянии поверхности была получена с привлечением следующих данным газохроматографического анализа при нагревании в вакууме при 673 К в течение 2 ч выделяются следующие газы, см ³/г: метан 0,03-0,47; водород 0,03-0,30; углерода 0,02-0,84; кислород 0,00-0,05; азот 0,20-1,83. Общее газовыделение изменяется в пределах 0,36-2,98 см³/г. Эти данные указывают, что поверхность заявляемого продукта включает в свой состав метильные (так как выделяется метан) и карбоксильные (поскольку зарегистрировано выделение СО 2) группы.

На основании данных по газовыделению образцов при температурах 573-773 К для ряда газов были определены энергии активации, кДж/моль, для монооксида углерода 103,6; для диоксида углерода 23,4; для азота 22,5; для метана 47,6. Полученные значения энергией активации указывают на то, что выделяемые газы не адсорбированы поверхностью, а образуются при разрушении химически связанных поверхностных групп.

Согласно данным полярографического исследования во всех образцах присутствовали хинонные. лактонные. карбонильные, альдегидные и эфирные группировки. Но преобладают в заявляемом продукте метильные группы, вследствие чего материал обладает гидрофобностью. Это, в свою очередь, определяет и области использования заявляемого материала в композитах, содержащих неполярные компоненты (резины, полимеры, масла). Любая химическая обработка существенным образом сказывается на поверхностных свойствах заявляемого вещества и на возможности использования в том или ином композиционном материале.

Распределение форм углерода заявляемом веществе было установлено с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). По данным РФЭС линия C-IS представлена ШИДОКИМ несимметричным пиком с полушириной 4,1 эВ, которая после бомбардировки ионами аргона сужается до 2,5 эВ и приобретает форму, характерную для графита или мелкодисперсных углей. Заряд поверхности равен нулю, что характерно дпя проводников. электрических Можно предположить, что объем образца фазами представлен неалмазного алмазного углерода.

Информация о фазовом составе заявляемого вещества была получена с помощью метода рентгенофазового анализа. Рентгенограммы изучаемых образцов наряду с тремя линиями, относящимися к алмазной

фазе углерода, содержат отражение 002 углерода и широкий максимум с d 0,418 нм (см. фиг. 1), относящийся к рентгеноаморфной фазе углерода, наличие которой обусловлено условиями синтеза (наличие последнего максимума особенно отчетливо проявляется после частичного окисления вещества кислородом воздуха либо окисляющей смесью кислот).

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния (см. фиг. 2) установлено распределение частиц заявляемого материала. Как следует из этой кривой, распределение частиц по размерам характеризуется одним максимумом в области между 40 и 50 Å. И по этим данным фазы углерода не разделяются по размерам частиц.

Исследования поведения образцов при нагревании в атмосфере воздуха показали, что на кривой ДТА наблюдается один широкий экзоэффект с максимумом при 683-733 К, либо два неразделившихся экзоэффекта в этом же диапазоне температур, что свидетельствует об очень высокой однородности материала. И разделить материал на алмазную и неалмазную формы углерода без уничтожения одной из них не представляется

На основании проведенных исследований можно предположить следующее строение частиц заявляемого материала. В центре частицы располагается алмазное ядро, которое окружено рентгеноаморфной фазой углерода. Рентгеноаморфная фаза углерода на поверхности кристаллической фазы углерода находятся поверхностные группы.

Предлагаемое алмазуглеродное вещество получают детонацией взрывчатого вещества с отрицательным кислородным балансом в замкнутом объеме в инертной по отношению к углероду среде при скорости охлаждения продуктов детонации 200-6000 град/мин.

Температура взрыва состава ТГ 60/40 составляет (в зависимости от метода расчета) 3500-4000 К, а после взрыва продукты охлаждаются до температуры 350 К.

Если задать скорость охлаждения порядка 7000 град/мин, то при этих условиях будет формироваться углеродная фаза, содержащая 70-80 мас. кубической фазы (алмаза). Но для осуществления такого режима охлаждения необходимо, чтобы объем взрывной камеры примерно в один миллион раз превышал объем заряда ВВ. Другими словами при подрыве заряда массой 1 кг ВВ состава ТГ 60/40 необходима взрывная камера объемом около 500 м³, что укономически и технически нецелесообразно из-за высокого уровня потерь продукта и низкой производительности.

Если, наоборот, снизить скорость охлаждения ниже 200 град/мин, то за счет взаимодействия с углекислым газом и парами воды заявляемый материал успевает прореагировать с ними, полностью превращаясь в СО.

Поэтому нужно иметь скорость охлаждения, которая была бы техническим реализуема и позволяла бы получать необходимое соотношение между фазами углерода и определенный состав поверхностных групп. Все это вместе взятое

4



позволило использовать формирующийся материал, как компонент высокоэффективных композиционных материалов. Скорость охлаждения газов регулировалась за счет использования различных режимов выпуска газов и изменения соотношения объемов ВВ и взрывной камеры.

Пример. Заряд взрывчатого вещества, состоящий из смеси тротила с гексогеном в соотношении 60/40, массой 0,65 кг, подрывают во взрывной камере объемом 3 , заполненной газообразными продуктами предыдущего подрыва. После расширения продуктов детонации и установления теплового равновесия дают возможность газовой смеси истекать из камеры через сверхзвуковое расходное сопло Лаваля с сечением 15 мм за 40 с. За счет теплоотдачи в стенку камеры и совершения газом работы скорость охлаждения смеси достигает 304 град/мин. Полученные конденсированные продукты улавливают В циклонах анализируют.

Результаты анализа этого и других опытов сведены в табл. 1.

Данный алмазуглеродный предлагается к использованию в качестве компонента композиционных материалов, в добавки качестве повышающей физико-механические и эксплуатационные характеристики резин. Например, при введении 1-3% заявляемого материала в высоконаполненные резины сопротивление истиранию возрастает в 1,2-1,4 раза, а на малонаполненных в 2-5 раз. Причем остальные показатели качества резины не изменяются. Стендовые испытания, проведенные на опытной резино-технических изделий, показали, что детали из высоконаполненной резины втулки, сайлентблоки и т.д. выдерживают 1,3.2,0 нормативного ресурса, а шины более 1,3 нормативного ресурса.

Введение заявляемого материала в смазочные масла в количестве 0,1% приводит к следующим изменениям. Трибологические испытания по изнашиванию ролика из стали 60ХВ2С при трении с колодкой из бронзы БрОф-0,15 показали, что температура масла снижается на 50 град, а коэффициент трения с 0,6 до 0,15 (по другим данным в 1,5-1,8 раза), что увеличивает время износа трущейся пары в 2-10 раз и позволяет увеличить нагрузку на узел трения в 1,5-7 раз. Введение заявляемого материала в масло типа 222 по 100 в количестве 0,1% приводит к снижению коэффициента трения в

N

S S 10 раз.

Испытания, проведенные заводами КАМАЗ и ВАЗ, дали следующие результаты: на двигателях автомобилей КАМАЗ была достигнута экономия смазочных масел до 25% а расход топлива до 8% Применение в карбюраторных двигателях АВТОВАЗа снижает расход топлива на 2-3% а время обкетки двигателя сокращается в 2-3 раза.

Введение заявляемого материала в политетрафторэтилен (ПТФЭ) значительно повышает эксплуатационные свойства данного материала, что видно из табл. 2.

Натурные испытания в условиях ПО "ВЕГА" (Бердск) (опоры скольжения изделий радиотехнической промышленности и ЛенНИИХимМаша (уплотнительные кольца штока компрессоров) продемонстрировали высокие эксплуатационные характеристики композиционных материалов на основе ПТФЭ и заявляемого материала.

Таким образом, комплекс свойств заявляемого материала позволяет создавать на его основе новые композиционные материалы с улучшенными характеристиками.

Формула изобретения:

1. Алмазоуглеродное вещество, содержащее углерод, водород, азот и кислород, отличающееся тем, что вещество содержит углерод кубической модификации, рентгеноаморфную углеродную фазу и углерод кристаллической модификации при их следующем соотношении, мас.

Углерод кубической модификации 30 75 Рентгеноаморфная углеродная фаза 10 15 Углерод кристаллической модификации Остальное

при количественном соотношении элементов, мас.

ментов, мас. Углерод 84 89 Водород 0,3 1,1 Азот 3,1 4,3 Кислород 2,0 7,1 Несгораемые примеси До 5,0

поверхность содержит метильные, карбоксильные, хинонные, лактонные, эфирные и альдегидные функциональные

группы.

2. Способ получения алмазоуглеродного вещества, включающий детонацию взрывчатого вещества с отрицательным киспородным балансом в замкнутом объеме в среде, инертной по отношению к углероду, с последующим охлаждением продуктов детонации, отличающийся тем, что процесс проводят при скорости охлаждения продуктов детонации 200 6000°С/мин.

55

50

30

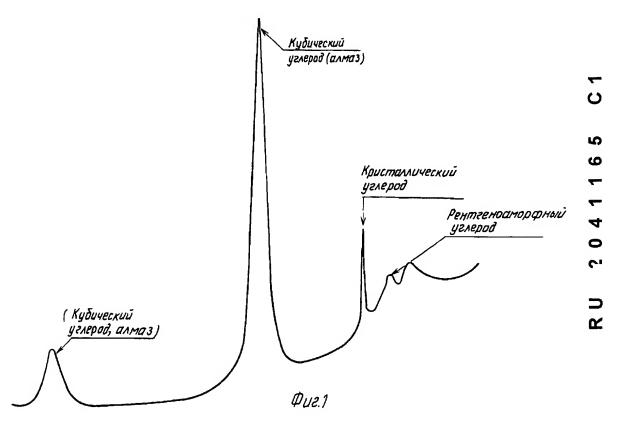
60

Скорость охлаждения град/мин	Результаты анализа	
7 000	Выход — 8,0 % Элементный состав, %: [C] 86,5 [H] 0,3 [N] 4,0 [O] 2,2 Несгораемые примеси 7,0 Фазовый состав, %: углерод кубической модификации 80 рентгеноаморфный углерод 10 кристаллический углерод 10	
	Состав поверхностных групп: метильные, карбоко	силь-
6 000	Выход — 7,8 % Элементный состав, %: [C] 85,1 [H] 1,1 [O] 6,0 [N] 3,8 Несгораемые примеси 4,0 Фазовый состав, %: углерод кубической модификации 60 рентгеноаморфный углерод 15 кристаллический углерод 25 Состав поверхностных групп: метильные, карбоконые, хинонные, лактонные, эфирные, альдегидные	

Скорость охлаждения град/мин	Результаты анализа		
3000	Выход — 7,2 % Элементный состав, %: [C] 84,2 [H] 0,9 [O] 8,3 [N] 3,1 Несгораемые примеси 3,5		
	Фазовый состав, %: углерод кубической модификации 55 рентгеноаморфный углерод 15 кристаллический углерод 30		
	Состав поверхностных групп: метильные, карбоксилные, хинонные, лактонные, эфирные и альдегидные		
200	Выход — 3,3 % Элементный состав, %: [C] 88,9 [H] 1,0 [O] 3,5 [N] 3,6 Несгораемые примеси 3,0		
	Фазовый состав, %: углерод кубической модификации 40 рентгеноаморфный углерод 15 кристаллический углерод 45		
	Состав поверхностных групп: метильные, карбоксилные, хинонные, лактонные, эфирные и альдегидные		
100	Выход — 0,8 % Элементный состав, %: [C] 75,0 [H] 1.3 [O] 10,4 [N] 2,6 Несгораемые примеси 10,7		
	Фазовый состав, %: углерод кубической модификации 25 рентгеноаморфный углерод 25 кристаллический углерод 50		
	Состав поверхностных групп; карбоксильные и аль, гидные Конденсированная фаза не обнаружена		

Таблица 2

Материал	Модуль эластично- сти при сжатии, МПа	Коэффициент трения	Относительная износостойкость
ПТФЭ	4.2 ± 0,1	0,21	1
ПТФЭ + 20 % кокса (Ф4К20)	12,2± 0,5	0,32	25
ПТФЭ+5% заявл. материала	4,9± 0.2	0,21	68



 ${f Z}$

 \Box

2 0

4

6 5

 \mathbf{C}

-**Q**-

R ⊂

2 0

6 5

ი 1